

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号 ✓

特開平11-1325

(43)公開日 平成11年(1999)1月6日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 3 B 8/02

C 0 3 B 8/02

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-153685

(22)出願日 平成9年(1997)6月11日

(71)出願人 000000376

オリンパス光学工業株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

(72)発明者 小尾 邦寿

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ
ンパス光学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 奈良 武

(54)【発明の名称】 ガラスの製造方法および製造装置

(57)【要約】

【課題】 環境からの水分の混入を防止して、ゲルが割れたり、歪んだりすることなく安定した品質のガラスを製造する。

【解決手段】 金属アルコキシドを原料として、ゾルを調整し、このゾルをゲル化容器に分注してゲル化させ、その後、乾燥、焼成する方法であって、ゾルを調整する環境及びゾルを分注する環境の雰囲気低湿度状態とすることにより、環境からの水分の混入を防止する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属アルコキシドを原料としてゾルを調製し、このゾルをゲル化容器に分注してゲル化させた後、乾燥し、焼成するゾルゲル法によるガラス製造方法において、

前記ゾルを調製する環境及び調製したゾルを分注する環境の雰囲気低湿度状態とすることを特徴とするガラスの製造方法。

【請求項 2】 前記ゾルを調整する環境及び調整したゾルを分注する環境の雰囲気は、絶対湿度が 0.2 g/m^3 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のガラスの製造方法。

【請求項 3】 金属アルコキシドを原料としてゾルゲル法によりガラスを製造する製造装置において、前記原料を混合して作製したゾルから一定以上の大きさの物質を除去する濾過装置と、濾過したゾルをゲル化容器に分注する分注装置と、前記ゲル化容器を一定温度に保つ恒温装置と、ゾルを調整する環境及びゾルを分注する環境の雰囲気低湿度状態に保つ密閉系とを備えていることを特徴とするガラスの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゾルゲル法によってガラスを製造する製造方法および製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】ゾルゲル法によるガラスの合成は、原料としての金属アルコキシドと、溶媒としてのアルコールと、加水分解反応のための水および触媒とを攪拌して混合し、ゾルを調製する工程と、このゾルをゲル化させる工程と、このゲル中の溶媒を除去してドライゲルとする乾燥工程と、このドライゲルを無孔化する焼結工程とによってなされている。

【0003】上述した乾燥工程あるいは焼結工程においては、ゲルが割れたり、歪むことがないような最適の条件を設定して乾燥および焼成が行われる。しかし、細心の注意を払っても乾燥あるいは焼成途中でゲルが割れたり、歪むことがある。また、同一の乾燥条件あるいは焼結条件であっても、特定のロットだけゲルが割れたり、歪むことがある。さらに、割れたり、歪むことなく焼成が完了して作製されたガラスにおいても、その中に光が異常に屈折する部分が存在するため、均一なガラスになっていないことがある。

【0004】このようなゲルが割れたり、歪むことを防止する様々な形状の乾燥用容器および乾燥方法あるいは焼成方法および焼成条件が提案されている。例えば、収縮が自由な状態でゲルの上部を吊り下げて保持する懸垂治具を使用して乾燥したり、円筒形の乾燥用容器にゲルを入れて回転しながら乾燥する方法が開発されている。また、ゾルに添加する触媒として、酸および塩基の両方を用いたり、シリカ微粉末を添加するなどによって、ゾ

2

ルの組成やゾルの調製方法を工夫している。

【0005】特公平 5 - 5 6 2 9 2 号公報では、ゾル溶液の加水分解反応を減圧下で行うガラスの製造方法が示されている。又、特開平 5 - 2 8 6 7 2 5 号公報では、ゾルを攪拌混合して反応させる加水分解反応を、 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ に冷却して行うシリカガラスの製造方法が示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述のようなゲルが割れたり、歪むことを防止するために開発された様々な形状の乾燥容器および乾燥方法、あるいは焼結方法および焼成条件は、いずれもロット間の品質のばらつきを考慮しておらず、常に一定の品質のガラスを多量に製造することができず、多量生産には不向きとなっている。又、これらによって製造した場合、均一なガラスになっていないことがあり、画一的に適用することができない不便さがある。

【0007】特公平 5 - 5 6 2 9 2 号公報の方法では、減圧によってゾルおよびゲル中に泡が残ることを防止することが可能であるが、減圧することによって揮散しやすいゾルの成分、例えば溶媒として添加するアルコールなどが揮発して、ゾルの組成が変化する問題がある。

【0008】特開平 5 - 2 8 6 7 2 5 号公報の方法では、冷却することによって乾燥ゲル（ドライゲル）のクラックの発生を抑制し、焼成して得られるガラスも割れが少なくなるが、加水分解反応の温度が低いため、ゾルがゲル化するのに長時間を要し、生産性が著しく低下する問題がある。

【0009】本発明は、このような従来の問題点を考慮してなされたものであり、ゾルゲル法によってガラスを製造する際に、品質が安定し、しかも量産ができる製造方法および製造装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項 1 の発明の製造方法は、金属アルコキシドを原料としてゾルを調製し、このゾルをゲル化容器に分注してゲル化させた後、乾燥し、焼成するゾルゲル法によるガラス製造方法において、前記ゾルを調製する環境及び調製したゾルを分注する環境の雰囲気低湿度状態とすることを特徴とする。

【0011】請求項 2 の発明は、請求項 1 の発明であって、前記ゾルを調整する環境及び調整したゾルを分注する環境の雰囲気は、絶対湿度が 0.2 g/m^3 以下であることを特徴とする。

【0012】請求項 3 の発明の製造装置は、金属アルコキシドを原料としてゾルゲル法によりガラスを製造する製造装置において、前記原料を混合して作製したゾルから一定以上の大きさの物質を除去する濾過装置と、濾過したゾルをゲル化容器に分注する分注装置と、前記ゲル化容器を一定温度に保つ恒温装置と、ゾルを調整する環

3

境及びゾルを分注する環境の雰囲気低湿度状態を保つ密閉系とを備えていることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のガラスの製造方法では、原料としての金属アルコキシド等と、溶媒としてのアルコール等と、金属アルコキシド等を加水分解するための水および加水分解反応を促進するための触媒並びに光学特性を調製するための金属成分とを攪拌混合してゾルを調製する。

【0014】金属アルコキシドは非常に反応性に富み、特に水分によって加水分解しやすい。このため攪拌混合を行っている環境からの水分がゾル中に溶け込むことによって、予期せぬ反応が進みゾルの粘度が急激に大きくなったり、大きな結晶が生成することがある。このことはゾルを調製する工程ばかりでなく、調整したゾルをゲル化容器に分注するときも同様である。本発明ではゾルを調製する環境および調整したゾルを分注する環境の雰囲気低湿度状態で行うものである。低湿度状態とすることにより環境からの水分がゾル中に溶け込むことを防止することができる。低湿度条件としては、 0.2 g/m^3 以下の絶対湿度に保つことが良好である。

【0015】金属アルコキシドとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-nブトキシチタンなどを選択でき、アルコール等としてはメタノール、エタノール、ブタノール、アセトン等を選択でき、触媒としては塩酸、酢酸、アンモニア、ピペラジン等を選択でき、特定の金属成分としては酢酸鉛、酢酸バリウム等を選択することができる。

【0016】以上のようにして調整したゾルを所望の形状のゲル化容器に注入して、室温あるいは 50°C 前後に加温し、ゼリー状にゲル化させる。このときゲル化容器を恒温に保持する。さらに好適には、注入する時のゲルの液温とゲル化容器の温度とを一致させる或いは近い温度とすることが良好である。

【0017】注入する時のゾルの液温とゲル化容器の温度が著しく異なる、例えばゲルの液温が 40°C 、ゲル化容器の温度が 20°C のような場合、ゾルの外側と内側に温度ムラが発生し、これにより屈折率のムラがゾル内部にできる。この状態でゲル化した際には、乾燥および焼成したガラスに屈折率のムラが残り、光が不本意に屈折する問題が発生する。これに対し、注入する時のゲルの液温とゲル化容器の温度を極力、一致させると、ゲル内部に温度ムラが発生せず、均一なゲル、ひいては均一なガラスを製造できる。

【0018】ゲル化を促進するため、室温あるいは 50°C 前後に加温することができるが、この時もゾル内部に温度ムラが発生しないように、できるだけゆっくり加温することが望ましい。この加温はゾルの粘度が大きくなり、あまり流動しなくなった後から開始することが良好である。

4

【0019】ゲル化容器の形状は円筒形、箱形、多角形あるいはガラス化した際に付与させたい模様を有した形状で、且つゾルが保持できる有底形状であれば制限はない。ゲル化容器の材料としては、後工程でゲルをゲル容器から取り出すことから、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、TPX（ポリメチルペンテン）あるいは内面をシリコンで表面処理したPEEK（ポリエーテルエーテルケトン）の低摩擦性樹脂が良好である。

10 【0020】金属成分を添加した場合においては、ゲル化させた後に、必要に応じてゲル中に金属成分を固定するため、金属成分の溶解度が低い溶液を容器に収納し、この溶液中にゲルを浸漬して金属成分の微結晶をゲル内部に析出させる。

20 【0021】次に、ゲル内部の溶液を乾燥させてドライゲルとする。この乾燥の前に、乾燥し易くするため、ゲル内部の溶液を揮発性の高い溶液で置換する工程を挿入することができる。揮発性の高い溶液としては、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノールなど、ゲル内部の溶液と相溶し、ゲルに悪影響がなく、且つ揮発性の高い溶液であれば良い。

【0022】乾燥では通常、室温から徐々に昇温して、最終的に 150°C 前後まで加熱して、ゲル中に含まれる溶媒および水を気化させ、ゲルを乾燥させる。この時、ゲルは溶媒および水を放出し、且つ縮重合反応をするため体積が収縮する。これに対し、ゲルが割れたり、歪むことがないように様々な形状の乾燥容器および乾燥方法が従来より提案されているので、これらの中から最適なものを選択して使用することができる。

30 【0023】ゲルの乾燥の後、乾燥させたゲルを乾燥用容器から取り出して焼結する。この場合、ゲル中に存在している金属アルコキシドの種類や量、添加した金属成分あるいは触媒などの種類などにより、焼結スケジュールは異なるが、通常 $600\sim 1300^\circ\text{C}$ 程度まで昇温して、残ったゲル中の溶媒等および水を気化させるとともに、縮重合反応を進行させて無孔化することにより均一なガラスとする。

40 【0024】本発明のガラスの製造装置は、以上のようなガラスの製造方法を実現し、ロット間の品質のばらつきがなく、常に一定の品質のガラスを多量に製造でき、多量生産に好適な装置である。

【0025】かかる製造装置は、金属アルコキシドを有した原料を混合して作製したゾルから一定の大きさ以上の物質を除去する濾過装置と、濾過したゾルをゲル化容器に分注する分注装置と、このゲル化容器を一定温度に保つ恒温装置と、ゾルを調製する環境および調整したゾルを分注する環境の雰囲気低湿度状態を保つ密閉系とを備えるものである。

50 【0026】濾過装置は、ガラスの原料を混合攪拌するための混合装置と分注装置との間に挿入されており、配

5

管によってそれぞれの装置に接続されている。この濾過装置は、濾紙あるいはメンブレンフィルタなどのフィルタ類によって一定の大きさ以上の物質を取り除くものである。フィルタ類のポアサイズは好ましく $10\ \mu\text{m}$ 以下が良い。

【0027】分注装置は、混合されたゾルを混合装置からゲル化容器に1つずつ注入するため、輸液機能と、注入口およびゲル化容器を移動させる駆動機能およびゾルを一定量計り取る計量機能を有している。例えば貯液タンクに混合したゾルを貯めて精密に吐出可能なディスペンサーなどによりゲル化容器の1つに注入し、次に注入口を別のゲル化容器に移動させて次々に分注する構造の装置を使用することができる。

【0028】恒温装置は、ゲル化容器の全てを一定温度に保つため、 $10\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲の温度調節機能を有している。

【0029】密閉系は以上の混合装置、濾過装置および分注装置を内部に備えるものであり、外部の環境とガラスの製造環境とを遮断し、水分およびゴミの混入を防止し、常に低湿度の環境に保つと共に、ガラスの原料が外部環境に漏洩することを防止して作業環境を保つ。この密閉系は、さらに製造終了後に製造装置内に残った原料のガスなどを排気するためのダクトを有している。

【0030】本発明の製造装置は、以上の構成以外に、さらにガラスの原料をそれぞれ一定量だけ計る秤量計と、秤量した原料を混合し、ゾルを調製する混合装置を備えることができる。秤量計は、質量を測定する質量計あるいは流量を測定する流量計を使用することができ、金属アルコキシド、溶媒および触媒などガラスの原料を計り取る。混合装置は、プロペラ、あるいはマグネット攪拌子などを用いて攪拌して混合するミキサー、あるいは混合容器自体が回転あるいは振動して混合するボールミルや遠心混合機などであり、ガラスの原料を均一に混合する。

【0031】（実施の形態1）図1は、本発明の製造装置の一実施形態を示す。この装置は、原料がそれぞれ貯留される複数の原料容器11、12、13と、原料容器11、12、13から供給される原料を秤量する秤量計2と、輸液装置3によって秤量計2と連結された混合装置4とを有している。混合装置4は、内部にプロペラ等の攪拌素子41を備えている。

【0032】混合装置4には、フィルター51を備えた濾過装置5が連結され、濾過装置5には分注装置6が連結されている。分注装置6は、濾過装置5で濾過されたゾルを貯留する貯液タンク62と、貯液タンク62内のゾルを一定量ずつ分注するための制御部61とを有している。この分注装置6からのゾルは、複数のゲル化容器7に分注される。かかるゲル化容器7は恒温装置8内に設けられることにより、一定温度の保たれている。

【0033】以上の秤量計2、輸液装置3、混合装置

6

4、濾過装置5、分注装置6及び恒温装置8は、密閉系9内に配置されるものである。この密閉系9は、複数のダクト91、92を有している。

【0034】次に、この実施の形態によるガラスの製造を説明する。原料容器11に收容されているテトラメチルシリケート12、3g、原料容器12に收容されているエタノールを207.30g、原料容器13に收容されている0.01規定の塩酸水溶液72.0gをそれぞれ秤量計2によって秤量し、それぞれの原料容器から輸液装置3によって混合装置4まで輸液した。輸液された原料は混合装置4のポリプロピレン製の容器からなる混合装置4内において、攪拌素子41によって1時間攪拌され、十分均一なゾルに混合された後、濾過装置5に装着されているポアサイズ $5\ \mu\text{m}$ のフィルタ類51を通して濾過される。この濾過の後、分注装置6の貯液タンク62に移す。

【0035】貯液タンク62のゾルは輸液機能と計量機能を有する分注装置6の制御部61によって一定量ずつ、内径40mmのポリプロピレン製のゲル化容器7に分注した。ゲル化容器7は恒温装置8によって 35°C に保持されている。

【0036】以上の秤量計2、配管および輸液装置3、混合装置4、濾過装置5、分注装置6およびゲル化容器7は密閉系9内で絶対湿度 $0.2\ \text{g}/\text{m}^3$ 以下に保持されている。

【0037】そして、振動を加えないようにゲル化容器7を1日間静置してゾルをゲル化させた後、さらに恒温装置8によって 60°C までゆっくり加温して2日間静置してゲルを熟成させた。ゲルの熟成の後、密閉系9のダクト91、92を開き、原料から揮発した残余のガスを廃棄した後、ゲル化容器7を取り出した。そして、ゲル化容器7から熟成したゲルを取り出し、アセトンが満たされている容器に1日間浸漬させた。

【0038】次に、ゲルをアセトンの浸漬から取り出し、内径38mmのTPX製の乾燥用容器に移した。この乾燥用容器を 50°C から 150°C まで5日間かけて加温して、ゲルを乾燥したところ、割れたり、歪みのないドライゲルを得ることができた。最後に、このドライゲルを乾燥用容器から取り出して、 900°C まで昇温して焼成することによりガラスを作製した。このガラスは割れやひびがなく、光が内部で異常に屈折することのない均一で透明なガラスであった。

【0039】（実施の形態2）原料容器11に收容されているテトラメチルシリケートとテトラブチルチタネートとの重量比5:2の混合物を180.4g、原料容器12に收容されているエタノールを207.30g、原料容器13に收容されている0.01規定の塩酸水溶液72.00gを、それぞれ秤量計2で秤量し、それぞれの原料容器から輸液装置3によって混合装置3まで輸液した。

7

【0040】以下の操作は実施の形態1と同様である。すなわち、混合装置4のポリプロピレン製の容器内で、攪拌部41によって原料を1時間攪拌し、十分均一なゾルに混合し、濾過装置5に装着されているポアサイズ5 μ mのフィルタ類51で濾過した後、分注装置6の貯液タンク62に移した。

【0041】貯液タンク62のゾルは輸液機能と計量機能を有する分注装置6の制御部61によって一定量ずつ、内径40mmのポリプロピレン製のゲル化容器7に注入した。このゲル化容器7は恒温装置8によって25℃に保持した。以上の秤量計2、配管および輸液装置3、混合装置4、濾過装置5、分注装置6およびゲル化容器7は密閉系9内で絶対湿度0.2g/m³以下に保持した。

【0042】そして、ゲル化容器7を振動を加えないように1日間静置してゲル化させた後、恒温装置8によって60℃までゆっくり加温し、2日間静置してゲルを熟成させた。その後、密閉系9のダクト91、92を開き、原料から揮発したガスを廃棄した後、ゲル化容器7を取り出した。さらに、ゲル化容器7から熟成したゲルを取り出し、濃度10重量%の塩酸水溶液に8時間浸漬して、チタニウムを塩酸水溶液に一部溶解させることによって、ゲルの周辺部から中心部にかけてチタニウムの濃度分布をゲルに付与させた。

【0043】このゲルをエタノールに8時間浸漬して濃度分布を固定し、さらに2-ペンタノールが満たされている容器に2日間浸漬させた。

【0044】次に、ゲルを2-ペンタノールの浸漬から取り出し、内径38mmのTPX製の乾燥用容器に移した。以下実施の形態1と同様に、ゲルを乾燥したところ、割れたり、歪みのないドライゲルを得た。最後に、ドライゲルを乾燥用容器から取り出して、1000℃まで昇温して焼成することによって、屈折分布が付与されたガラスを作製した。作製されたガラスは割れやひびがなく、光が内部で異常に屈折することがなく、所望の屈折率分布型ガラスであった。

【0045】(比較例1)実施の形態1と同一の原料および組成によってゾルを調製し、実施の形態1と同一の方法で濾過および分注した。ただし、密閉系9を駆動することなく、ゾルを調製する環境および調製したゾルを分注する環境の雰囲気絶対湿度14g/m³で行った。このため分注終了時には、加水分解反応が進行しすぎてゾルの粘度が上昇した。その後、このままでゲル化から焼成まで実施の形態1と同一の方法によりガラスを作製した。しかし、乾燥途中でひび割れが入り、不良のゲルが多く発生した。

【0046】(比較例2)実施の形態1と同一の原料および組成によってゾルを調製し、濾過および分注まで行った。又、ゾルを調製する環境および調製したゲルを分注する環境の雰囲気が絶対湿度0.2g/m³以下に保

8

った、ただし、ゲル化容器7に対しては、恒温装置8を駆動させず、環境の成り行きに任せた。分注時のゾルの温度は35℃で、ゲル化容器7の表面温度は22℃であり、13℃の温度差があった。このままゲル化から焼成まで実施の形態1と同一の方法で行いガラスを作製した。しかし、焼成の完了したガラスの内部で光が異常に屈折する部分が存在し、例えば、直線をガラスを通して観察したところ、凸凹状あるいは曲線状に観察された。

【0047】以上の本発明は、以下の発明を包含するものである。

(1) 金属アルコキシドを原料としてゾルを調製し、このゾルをゲル化容器に分注してゲル化させた後、乾燥し、焼成するゾルゲル法によるガラス製造方法において、前記ゲル化容器を恒温に保持してゲル化することを特徴とするガラスの製造方法。

【0048】(2) 金属アルコキシドを原料としてゾルゲル法によりガラスを製造する製造装置において、前記原料の一定量を秤量する秤量計と、秤量した原料を混合してゾルを調整する混合装置と、調整したゾルから一定以上の大きさの物質を除去する濾過装置と、濾過したゾルをゲル化容器に分注する分注装置と、前記ゲル化容器を一定温度に保つ恒温装置と、ゾルを調整する環境及びゾルを分注する環境の雰囲気を低湿度状態に保つ密閉系とを備えていることを特徴とするガラスの製造装置。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1の発明の製造方法によれば、ゾルを調整する環境及びゾルを分注する環境を低湿度状態とするため、環境から水分がゾル中に溶け込むことを防止でき、その後の乾燥及び焼結でゲルが割れたり、歪むことがなくなる。又、品質がばらつくことのない安定したガラスを多量に製造することができる。

【0050】請求項2の発明によれば、絶対湿度が低い場合、上述したガラス製造を確実に行うことができる。

【0051】請求項3の発明の製造装置によれば、密閉系がゾルを調整する雰囲気及びゾルを分注する雰囲気を低湿度状態に保つため、水分が環境からゾルに溶け込むことがなく、安定した品質のガラスの製造に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造装置の模式図である。

【符号の説明】

- 11、12、13 原料容器
- 2 秤量計
- 3 輸液装置
- 4 混合装置
- 5 濾過装置
- 6 分注装置
- 7 ゲル化容器
- 8 恒温装置

【図 1】

